

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



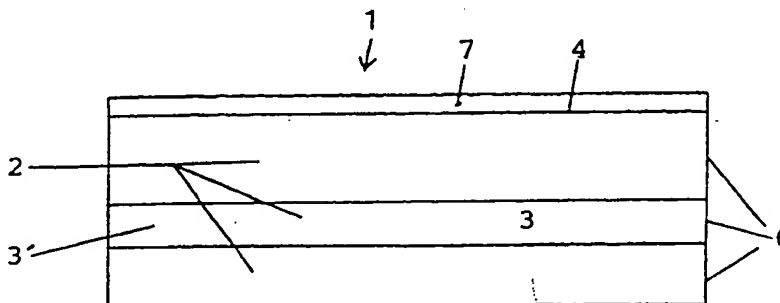
<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01M 8/10, 8/04, 4/86</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/39809</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>11. September 1998 (11.09.98)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/01307</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>6. März 1998 (06.03.98)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:              <b>197 09 199.7      6. März 1997 (06.03.97)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>MAGNET-MOTOR GESELLSCHAFT FÜR MAGNETMOTORISCHE TECHNIK MBH [DE/DE]; Petersbrunner Strasse 2, D-82319 Starnberg (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und          (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>KOSCHANY, Arthur [DE/DE]; Lindenberg 56, D-82343 Pöcking (DE). LUCAS, Christian [DE/DE]; Planeggerstrasse 11, D-82152 Martinsried (DE). SCHWESINGER, Thomas [DE/DE]; Zur Fährle 8, D-94356 Kirchroth (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>KLUNKER, SCHMITT-NILSON, HIRSCH; Winzerstrasse 106, D-80797 München (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH REDUCED DIFFUSING CAPACITY FOR WATER AND POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS**

(54) Bezeichnung: **GASDIFFUSIONSELEKTRODE MIT VERRINGERTEM DIFFUSIONSVERMÖGEN FÜR WASSER UND POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE**

(57) Abstract

The invention relates to gas diffusion electrodes (1) for polymer electrolyte membrane fuel cells which are modified in such a way that the diffusion of water therein is inhibited in comparison with unmodified electrodes. Polymer electrolyte membrane fuel cells with the modified gas diffusion electrodes can be operated without adding water under operating conditions which are constant on average since said gas diffusion electrodes only allow the water formed during the reaction of combustion gas and oxidizer to leak out and therefore guarantee sufficient membrane moisture.



(57) Zusammenfassung

Gasdiffusionselektroden (1) für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen werden dergestalt modifiziert, daß in ihnen die Diffusion von Wasser gegenüber unmodifizierten Elektroden gehemmt ist. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen mit den modifizierten Gasdiffusionselektroden können bei im Mittel unveränderten Betriebsbedingungen ohne Wasserzusatz betrieben werden, da die Gasdiffusionselektroden nicht mehr als das bei der Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel gebildete Wasser entweichen lassen, und eine ausreichende Membranfeuchte garantieren.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5 GASDIFFUSIONSELEKTRODE MIT VERRINGERTEM DIFFUSIONSVERMÖGEN FÜR WASSER UND POLY-  
MERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE

10

Die Erfindung betrifft eine Gasdiffusionselektrode für eine mit einem Brenngas und einem Sauerstoff enthaltenden Gas zu betreibende Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit einer Anodenelektrode, einer Kathodenelektrode und einer dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran, eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit mindestens einer derartigen Gasdiffusionselektrode und ein Verfahren zum Betreiben einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle.

20

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen enthalten eine Anodenelektrode, eine Kathodenelektrode und eine zwischen ihnen angeordnete Ionenaustauschermembran. Eine Mehrzahl von Brennstoffzellen bildet einen Brennstoffzellenstapel, wobei die einzelnen Brennstoffzellen durch als Stromsammler wirkende bipolare Platten voneinander getrennt werden. Zur Erzeugung von Elektrizität wird ein Brenngas, z. B. Wasserstoff, in den Anodenbereich und ein Oxidationsmittel, z. B. Luft oder Sauerstoff, in den Kathodenbereich eingebracht. Anode und Kathode enthalten in den mit der Polymerelektrolytmembran in Kontakt stehenden Bereichen jeweils eine Katalysatorschicht. Alternativ können die Katalysatorschichten auch auf der mit der Anodenelektrode bzw. der Kathodenelektrode in Kontakt stehenden Oberfläche der Polymerelektrolytmembran aufgebracht sein. In der Anodenkatalysatorschicht wird der Brennstoff unter Bildung von Kationen und freien Elektronen oxidiert, in der Kathodenkatalysatorschicht wird das Oxidationsmittel durch Aufnahme

35

- 2 -

von Elektronen reduziert. Die Kationen wandern durch die Ionenaustauschermembran zur Kathode und reagieren mit dem reduzierten Oxidationsmittel, wobei, wenn Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wird, Wasser entsteht.

5

Die Funktion der Gasdiffusionselektroden besteht vor allem darin, den erzeugten Strom an die Stromsammelr abzuLeiten und die Reaktionsgase zu den katalytisch aktiven Schichten hindurchdiffundieren zu lassen. Die Elektroden müssen daher elektrisch leitfähig sein und ein ausreichendes Diffusionsvermögen für die Reaktionsgase besitzen. Bevorzugt sollten die Elektroden zumindest in den der Membrane zugewandten Bereichen wasserabweisend sein, um zu verhindern, daß bei der Reaktion gebildetes Wasser die Poren der Elektroden flutet.

10

15

20

25

30

Bei der Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel wird Wärme frei, die das in Elektroden und Membran befindliche Wasser verdampfen läßt. Der Dampf wird mit dem Oxidationsmittelstrom abgeführt. Diese Verdampfung bewirkt zum einen eine durchaus erwünschte Kühlung der Brennstoffzelle, zum anderen jedoch führt sie zu einer allmählichen Verarmung der Brennstoffzelle an Feuchtigkeit. Wenn zu viel Wasser durch die porösen Elektroden entweichen kann, sinkt der Feuchtegehalt der Polymerelektrolytmembran. Der Leitwert der Membran hängt sehr stark von ihrem Wassergehalt ab. Eine Verringerung des Feuchtigkeitsgehalts der Polymerelektrolytmembran hat zur Folge, daß ihr innerer Widerstand ansteigt, d. h. ihr Leitwert sinkt. Damit sinkt auch die Leistung der Brennstoffzelle. Eine effiziente Arbeitsweise einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle erfordert daher, daß die Membran stets eine bei den jeweiligen Arbeitsbedingungen (Temperatur, Last) ausreichende Feuchte aufweist. Aus diesem Grunde ist es bei Brennstoffzellen mit konventionellen Gasdiffusionselektroden notwendig, während des Betriebs der Brennstoffzelle der Membran Wasser als Dampf oder als Flüssigkeit zuzuführen. Bei manchen Ausführungsformen erfolgt die Zuführung von Membranbefeuchtungswasser gleichzeitig mit dem Kühlwasser, bei

- 3 -

anderen Ausführungsformen ist eine separate Zuführung vorgesehen. Es muß darauf geachtet werden, daß stets genau die richtige Menge an Membranbefeuchtungswasser zugeführt wird, denn eine zu kleine Menge führt zu einem allmählichen Austrocknen der Membran, während eine zu große Menge an zugeführtem Wasser ein Fluten der Elektroden zur Folge hat. Daher ist es erforderlich, während des Betriebs der Brennstoffzellen ständig oder zumindest in kurzen, regelmäßigen Abständen, den Feuchtegehalt der Membran zu ermitteln und ggf. Wasser zuzuführen. Dies bedingt ein zusätzliches, externes Befeuchtungssystem, das die Brennstoffzellen mit zusätzlichem Gewicht belastet und zusätzliche Kosten verursacht. Bis zu einem Drittel des Gewichts sowie der Kosten eines Brennstoffzellenstapels mit konventionellen Elektroden sind durch das externe Befeuchtungssystem bedingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Gasdiffusionselektrode bzw. eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit einer Gasdiffusionselektrode bereitzustellen, die es erlaubt, bei kontinuierlichem Brennstoffzellenbetrieb unter im Mittel unveränderten Betriebsbedingungen ohne Wasserzusatz zur Membranbefeuchtung eine ausreichende Membranfeuchte aufrechtzuerhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, ein Verfahren zum Betreiben einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle bereitzustellen, bei dem eine ausreichende Membranfeuchte aufrechterhalten wird, ohne daß Membranbefeuchtungswasser zugegeben wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch die Gasdiffusionselektrode gemäß Anspruch 1, die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle gemäß Anspruch 21 und das Verfahren zum Betreiben einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle gemäß Anspruch 22. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den jeweiligen Unteransprüchen angegeben.

- 4 -

In den Zeichnungen zeigen:

Figur 1 eine Gasdiffusionselektrode gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung; und

Figur 2 eine Gasdiffusionselektrode gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Gasdiffusionselektroden bestehen aus porösen Materialien, typischerweise aus Matten aus graphitisiertem Gewebe. Je poröser das Elektrodenmaterial ist, desto bessere Diffusionseigenschaften für die Reaktionsgase sind zu erwarten, desto schneller wird aber auch eine Verarmung der Membran an Feuchtigkeit eintreten, sofern kein externes System zur Membranbefeuchtung vorgesehen ist.

Die Erfindung basiert auf der Grundlage, daß es möglich ist, die effektive Diffusionskonstante von Gasdiffusionselektroden so zu verändern, daß gerade noch die notwendige Menge an Reaktionsgasen, die zum Erzielen einer gewünschten Stromdichte erforderlich ist, den Katalysator erreichen kann, während die Diffusion von Wasserdampf von der Katalysatorschicht in den Gasraum so stark erschwert wird, daß ein Austrocknen der Membran vermieden wird. Die Membran behält also ihre Leitfähigkeit.

Bei Brennstoffzellen, die mit Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel arbeiten, erfolgt die Bildung des Reaktionswassers kathodenseitig der Membran. Die erfindungsgemäße Ausbildung der Gasdiffusionselektrode ist daher besonders vorteilhaft für die Kathode und es ist häufig ausreichend, Brennstoffzellen nur mit einer erfindungsgemäßen Kathode, aber einer konventionellen Anode auszurüsten. Generell ist die erfindungsgemäße Modifizierung der Gasdiffusionselektroden natürlich sowohl für Kathoden als auch für Anoden möglich.

- 5 -

Erfindungsgemäße Elektroden lassen unter geeigneten Betriebsbedingungen nicht mehr als das gebildete Wasser entweichen, d. h., es ist lediglich eventuell erforderlich, in der Anlaufphase der Brennstoffzellen den Feuchtigkeitsgehalt der Membran entsprechend den Betriebsbedingungen einzustellen. Das kann gegebenenfalls einfach durch Zerstäuben von Wasser im Kathodenraum erfolgen. Während der nachfolgenden Phase kontinuierlichen Betriebs unter im wesentlichen konstanten Bedingungen bleibt die Feuchtigkeit der Membran erhalten, ohne daß Wasser zugesetzt wird. Voraussetzung für einen derartigen Brennstoffzellenbetrieb ohne Wasserzusatz ist, daß bei gegebener Zellspannung und Luftzahl eine Elektrodentemperatur eingestellt wird, bei der die Wasserbilanz ausgeglichen ist, d. h., bei der ebenso viel Wasser entsteht, wie durch Diffusion verloren geht. Das Kühlsystem muß jeweils diese Temperatur oder eine Temperatur knapp darunter einstellen. Es wurde gefunden, daß die effektive Diffusionskonstante von Gasdiffusionselektroden in einem Bereich variiert werden kann, daß bei gegebener Zellspannung und Luftzahl für einen breiten Bereich von Stromdichten unterhalb der Grenzstromdichte eine ausgeglichene Wasserbilanz erreicht werden kann. Um die Kühlung zu vereinfachen ist es bevorzugt, daß Elektrodentemperaturen von mindestens 50°C eingestellt werden. Besonders bevorzugt sind Elektrodentemperaturen im Bereich von 60 bis 75°C. Je höher der Luftdruck und je kleiner die Luftzahl gewählt wird, um so höher kann die Betriebstemperatur liegen. Wird die Luft unter Umgebungsdruck zugeführt, so liegt die maximal mögliche Betriebstemperatur bei etwa 75°C. Dieser Wert ist bedingt durch die Diffusionseigenschaften der Elektroden. Die erfindungsgemäße Modifizierung der Diffusionseigenschaften von Gasdiffusionselektroden ermöglicht zwar eine effiziente Beschränkung der Diffusion von Wasser, beeinflusst in geringerem Umfang aber auch die Diffusion der Reaktionsgase. Ab einer bestimmten Temperatur, die bei Umgebungsdruck bei etwa 75°C liegt, würde eine Gasdiffusionselektrode mit einem ausreichend kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten für Wasser keine ausreichende Diffusion mehr für die Reaktionsgase, insbesondere Sauerstoff, gewährleisten. Eine

- 6 -

Erhöhung des Luftdrucks ermöglicht es jedoch, die Arbeitstemperatur weiter zu steigern.

5 Die Gasdiffusionselektroden gemäß der Erfindung können ausgehend von üblichen Elektrodenmaterialien hergestellt werden. Alternativ besonders bevorzugt sind Elektroden gemäß der deutschen Patentanmeldung Nr. 195 44 323.3-45. Diese Elektroden bestehen aus mindestens einem Kohlefaservlies, das mit Ruß und Polytetrafluorethylen im wesentlichen homogen imprägniert ist. Die Herstellung dieser Elektroden wird  
10 nachstehend noch beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden zeichnen sich dadurch aus, daß gleichzeitig ihre effektive Diffusionskonstante für Reaktionsgase, insbesondere Sauerstoff, groß genug und ihre effektive  
15 Diffusionskonstante für Wasser klein genug ist, daß in mit den erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden ausgestatteten Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen einerseits eine ausreichende Diffusion der Reaktionsgase gewährleistet ist, während andererseits die Diffusion von Wasserdampf so stark eingeschränkt wird, daß die  
20 Wasserbilanz ausgeglichen ist. Die Membran bleibt daher feucht.

Gasdiffusionselektroden mit den erforderlichen effektiven Diffusionskonstanten können durch unterschiedliche Arten von Modifikation üblicher Elektroden erhalten werden.  
25

Eine Möglichkeit besteht darin, das Elektrodenmaterial durch Pressen zu verdichten. Das Pressen erfolgt bevorzugt vor dem Katalysatorauftrag bei einem Druck von 200 bis 4000 bar. Besonders bevorzugt sind Preßdrücke von 2000 bis 3500 bar. Dieses Verfahren wird mit  
30 besonderem Vorteil bei Elektroden gemäß der deutschen Patentanmeldung Nr. 195 44 323.3-45 angewandt.

Eine weitere Möglichkeit das Elektrodenmaterial gegen Wasserverluste abzudichten besteht darin, ein Füllmaterial in einen Teilbereich oder den



- 7 -

gesamten Diffusionsbereich der Elektrode einzubringen. Das Füllmaterial verkleinert die Poren in dem Elektrodenmaterial oder verschließt sie vollständig, so daß die Diffusion gehemmt wird. Soll das Füllmaterial nur in einem Teilbereich der Elektrode enthalten sein, so ist es  
5 bevorzugt, das Füllmaterial wie in Fig. 1 gezeigt einzubringen. Fig. 1 zeigt eine Gasdiffusionselektrode 1 mit einer Gasdiffusionsschicht 6 aus einem Elektrodenmaterial 2. An einer Oberfläche 4 der Elektrode ist eine Katalysatorschicht 7 vorgesehen. Die Diffusionsschicht enthält ein Füllmaterial 3 in einem Teilbereich 3'. Der Teilbereich 3' erstreckt sich  
10 über die gesamte Fläche der Elektrode, jedoch nicht über ihre gesamte Dicke, reicht also nicht bis an die Oberflächen der Elektrode. Bei gegebenem Füllmaterial 3 ist die Diffusionshemmung umso stärker ausgeprägt, je größer die Füllmaterial enthaltenden Bereiche sind. Das Füllmaterial erstreckt sich jedoch bevorzugt nicht bis in die  
15 Katalysatorschicht 7 der Elektrode 1 hinein.

Als Füllmaterialien sind feste oder flüssige Stoffe geeignet, die in die Poren einer Elektrode eingebracht werden können und unter den Betriebsbedingungen einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle im  
20 wesentlichen unverändert dort verbleiben.

Feststoffe werden bevorzugt in Form einer Suspension in die Poren der Elektrode eingebracht. Gut geeignete Füllmaterialien sind Ruß, Graphit, Metalle und Kunststoffe, insbesondere PTFE. Auch dasselbe Material,  
25 aus dem die Elektrode hergestellt ist, kann, in feinteiliger Form, als Füllstoff verwendet werden.

Wenig oder nicht poröse Feststoffe als Füllmaterial verringern die effektive Diffusionskonstante der Elektrode deutlicher als poröse  
30 Füllmaterialien. Die Füllmaterialteilchen können beliebige Formen aufweisen, beispielsweise können sie pulverförmig, faserförmig oder plättchenförmig sein. Eine besonders dichte Elektrodenstruktur erhält man, wenn die Elektroden nach dem Füllen mit Füllmaterial zusätzlich

- 8 -

gepreßt werden, wobei bereits geringere Drücke, bevorzugt etwa 200 bis 300 bar, ausreichend sind.

5 Das Füllmaterial kann auch eine Flüssigkeit sein. Besonders geeignet sind unpolare, hydrophobe Flüssigkeiten, da sie ein stark unterschiedliches Verhalten gegenüber Wasser und den Brenngasen zeigen. Hydrophobe Flüssigkeiten hemmen die Diffusion von Wasser sehr stark, lösen aber die unpolaren Brenngase wie Wasserstoff und Sauerstoff, so daß diese weniger gehindert diffundieren können.  
10 Besonders gut geeignet als flüssige Füllmaterialien sind Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen, insbesondere Hostinert<sup>®</sup> (Produkt der Fa. Hoechst AG).

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode kann die Verringerung der effektiven Diffusionskonstante durch Anbringen einer Schicht aus einem weiteren Material an einer Oberfläche der Elektrode erfolgen. Eine derartige Ausführungsform ist in Fig. 2 gezeigt. Die Gasdiffusionselektrode 1 gemäß Fig. 2 besteht aus einem Elektrodenmaterial 2, welches eine  
20 Diffusionsschicht 6 bildet, einer an einer Oberfläche 4 angebrachten Katalysatorschicht 7 und einer an der anderen Oberfläche 8 angebrachten Schicht 5' aus einem weiteren Material 5. Das Material 5 kann mit den Elektrodenmaterial 2 identisch sein, so daß die Verringerung der effektiven Diffusionskonstante durch einfaches Verdicken der Elektrode  
25 zustande kommt. Gut geeignete Materialien sind Ruß, Graphit, Metalle und Kunststoffe sowie Gemische aus diesen Materialien. Bevorzugt wird die Schicht 5' aus carbonisiertem oder graphitisiertem Polyimid, aus carbonisiertem oder graphitisiertem Polyacrylnitril oder aus gerecktem PTFE hergestellt. Die Herstellung kann erfolgen durch Aufbringen eines  
30 Materials 5 in feinteiliger Form, z. B. in Form von Pulver, Plättchen oder Fasern, auf eine Oberfläche 8 der Gasdiffusionsschicht 6 und anschließendes Pressen. Bei dem Preßvorgang wird die Schicht 5' aus dem Material 5 verdichtet, wobei an der Grenzfläche zwischen Diffusionsschicht 6 und weiterer Schicht 5' ein Teil des Materials 5 in

- 9 -

Poren der Diffusionsschicht 6 eindringen kann. Die zusätzliche diffusionshemmende Schicht 5' kann aus einem Material oder aus Gemischen unterschiedlicher Materialien bestehen. Besonders bevorzugt ist eine Schicht 5' aus einem aufgepreßten Gemisch von Graphit- und PTFE-Pulver sowie eine Schicht aus Metall- oder Graphitplättchen. Wenn die Schicht 5' aus einem elektrisch nicht leitfähigen oder schlecht leitfähigem Material besteht, muß sie durchgehende Öffnungen aufweisen, durch die Stromableiter hindurchgeführt werden können. Auch bei leitenden Materialien können Durchführungen erforderlich sein, beispielsweise für Zu- und Ableitungen von Reaktionsgasen. Ist die Schicht 5' zu dicht, um eine ausreichende Diffusion der Reaktionsgase zu erlauben, z.B. im Falle beigelegter Metallplättchen, sind in der Schicht 5' Öffnungen zum Durchtritt der Reaktionsgase vorzusehen.

Im folgenden werden verschiedene Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Gasdiffusionselektroden beispielhaft beschrieben:

#### Beispiel 1:

45 g Ruß (Vulcan XC72) werden in 450 ml Wasser und 495 ml Isopropanol suspendiert. Diese Suspension wird intensiv gemischt mit 32,17 g einer PTFE-Suspension (60% Hostaflonfasern in wäßriger Suspension). Mit der resultierenden Mischung wird ein carbonisiertes Kohlefaservlies (3 mg/cm<sup>2</sup>) gleichmäßig bestrichen und das Vlies anschließend bei ca. 70°C getrocknet. Das Bestreichen und Trocknen wird zweimal wiederholt. Nach dem letzten Trocknen wird das imprägnierte Kohlefaservlies ca. 30 Minuten lang bei 400°C gesintert. Man erhält ein gleichmäßig mit Vulcan XC72 und Hostaflon imprägniertes Kohlefaservlies mit einer Masse von 7,8 bis 8 mg/cm<sup>2</sup>. Der PTFE-Gehalt beträgt 30% bezüglich der Gesamtmasse von Ruß plus PTFE. Das homogen imprägnierte Vlies entspricht einer Gasdiffusionselektrode gemäß der deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen 195 44 323.3-45.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode werden vier der wie oben erläutert hergestellten Kohlefaservliese übereinander gelegt und mit 3200 bar gepreßt. Dabei werden die Kohlefaservliese fest miteinander verbunden und so stark verdichtet, daß sie der Diffusion von Wasser einen hohen Widerstand entgegensetzen, Wasserstoff und auch Sauerstoff jedoch befriedigend gut durchdiffundieren lassen.

Beispiel 2:

Als Ausgangsmaterialien werden drei carbonisierte Kohlefaservliese mit einer Masse von 3 mg/cm<sup>2</sup> verwendet.

Eines der Vliese wird imprägniert mit einer Suspension aus 30% Hostaflon (PTFE) TF5032, 7% Graphit (KS75 der Firma Timcal) und 63% Ruß (Vulcan XC72 der Firma Cabot) in einem Gemisch aus Isopropanol und Wasser. Die Endmasse des trockenen Vlieses beträgt 10 mg/cm<sup>2</sup>.

Das zweite Vlies wird imprägniert mit einer Suspension aus 30% Hostaflon, 40% Graphit und 30% Ruß in Isopropanol und Wasser als Suspensionsmittel. Die Endmasse des trockenen Vlieses beträgt 16 mg/cm<sup>2</sup>.

Das dritte Vlies wird imprägniert mit einer Suspension aus 10% Hostaflon, 80% Graphit und 10% Ruß in Isopropanol und Wasser als Suspensionsmittel. Die Endmasse des trockenen Vlieses beträgt 22 mg/cm<sup>2</sup>.

Die Vliese werden bei 400°C fünf Minuten lang gesintert, aufeinander gestapelt und bei 140°C mit 200 bis 300 bar verpreßt. Anschließend kann an der Oberfläche des 1. Vlieses eine Katalysatorschicht

- 11 -

aufgetragen werden und die Gasdiffusionselektrode mit einer Polymerelektrolytmembran und einer weiteren Elektrode zu einer Membranelektrodeneinheit kombiniert werden.

5

### Beispiel 3:

Aus Hostaflon (5%) und Graphit (95%) wird eine dickflüssige Suspension in Isopropanol/Wasser hergestellt. Die Suspension wird in  
10 einer Schichtstärke von 0,8 mm auf eine Edelstahlplatte aufgebracht und getrocknet. Anschließend wird eine herkömmliche Gasdiffusionselektrode oder eine oder zwei wie unter Beispiel 1 hergestellte Kohlefaservlieselektrode(n) aufgepreßt und die Elektrode mit der Schicht aus Hostaflon und Graphit gesintert. Nach dem Sintern kann an der  
15 nicht mit der Hostaflon/Graphit-Schicht bedeckten Oberfläche der Gasdiffusionselektrode Katalysator aufgetragen werden. Es ist auch möglich, auf die Hostaflon-Graphit-Schicht eine bereits einen Katalysator tragende Gasdiffusionselektrode aufzupressen, so daß die Hostaflon-Graphit-Schicht zwischen zwei Schichten aus Elektrodenmaterial  
20 angeordnet ist. Dann müssen jedoch beim Sintern Temperaturen verwendet werden, die dem Katalysator nicht schaden.

Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode mit diffusionshemmender Schicht aus Graphit/Hostaflon kann wiederum mit einer  
25 Polymerelektrolytmembran und einer weiteren Elektrode zu einer Membranelektrodeneinheit kombiniert werden. Wenn die Graphit/Hostaflon-Schicht an einer äußeren Oberfläche angebracht ist, ist es vorteilhaft, ein Kohlenstoffpapier oder ein imprägniertes Kohlefaservlies zu ihrem Schutz beizulegen.

30

## Beispiel 4:

5 Aus beliebigen herkömmlichen Elektroden und einer Polymerelektrolytmembran wird eine Membranelektrodeneneinheit hergestellt. Die Kathode wird mit einem 0,1 mm dicken Blech aus Nickel oder Edelstahl hinterlegt. Das Blech weist in einem quadratischen Raster von 1,2 mm Bohrungen mit 0,3 bis 0,4 mm Durchmesser auf. Die Oberfläche der Kathode ist also teilweise abgedeckt, wodurch  
10 weniger freie Oberfläche zum Entweichen von Wasser zur Verfügung steht.

In Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen können beide Elektroden als erfindungsgemäße Gasdiffusionselektroden mit verringertem  
15 Diffusionsvermögen für Wasser ausgebildet sein. In der Regel ist es ausreichend, wenn eine Elektrode, die Kathode, erfindungsgemäß ausgebildet ist.

Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, die mit mindestens einer  
20 erfindungsgemäßen Elektrode ausgestattet sind, können bei kontinuierlichem Betrieb ohne externe Befeuchtung, d. h. ohne Wasserzugabe, betrieben werden, denn da nicht mehr als das bei der Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel gebildete Wasser entweicht, behält die Membran ihre Feuchtigkeit bei. Es ist ausreichend, die  
25 Membran bei Betriebsbeginn und ggf. bei einer Änderung der Betriebsbedingungen zu befeuchten. Daher kann auf eine ständig an der Brennstoffzelle angebrachte Einrichtung zur Befeuchtung verzichtet werden, was Gewicht und Kosten spart. Die Kühlung kann durch Kühleinrichtungen, wie beispielsweise durch in den Bipolarplatten  
30 vorgesehene wasserdurchströmte Kühlschlangen oder Kühlplatten erfolgen oder durch in die Kathodenräume geblasene Luft. Die direkte Luftkühlung (durch trockene Luft) ist zumindest bei kleineren Brennstoffzellenstapeln möglich und spart gegenüber der Wasserkühlung wiederum Gewicht und Kosten. Außerdem können bei Luftkühlung

- 13 -

Korrosionsprobleme im Kühlsystem aufgrund unterschiedlicher elektrischer Potentiale vermieden werden.

5 Luftgekühlte Brennstoffzellenstapel mit erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden sind also von einer externen Wasserversorgung unabhängig.

10 Die Werte der jeweils optimalen Diffusionskonstanten der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden sind abhängig von den Betriebsbedingungen der Brennstoffzellen. Bei einer Membran Gore Select 20  $\mu\text{m}$  und bei bevorzugten Betriebsbedingungen mit einem Luftdruck von 60 mbar Überdruck, der Luftzahl 16, einem Wasserstoffdruck von 0,38 bar Überdruck, einer Elektrodentemperatur von etwa 70°C und einer Stromdichte von 503 mA/cm<sup>2</sup> bei 625 mV,  
15 sollte die effektive Diffusionskonstante für Wasser im Bereich von  $3 \times 10^{-3}$  bis  $15 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s und die effektive Diffusionskonstante für Sauerstoff im Bereich von  $2 \times 10^{-3}$  bis  $12 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s liegen. Die optimalen effektiven Diffusionskonstanten für Wasser und Sauerstoff unter diesen Betriebsbedingungen betragen  $7,7 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s bzw.  $5,7 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s (bezogen auf 20°C).  
20

25 Ferner sind die Werte der optimalen Diffusionskonstanten abhängig von Eigenschaften der Membran (z. B. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Wasserdampfpartialdruck in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt). In Abhängigkeit von dem verwendeten System und den Betriebsbedingungen können daher die Werte der optimalen Diffusionskonstanten innerhalb breiter Bereiche variieren. Wesentlich ist, daß die Diffusionskonstante einen Wert aufweist, bei dem für das gewählte System gewährleistet ist, daß Wasserdampf nur schlecht  
30 diffundieren kann und somit eine ausreichende Membranfeuchte garantiert ist, während die Reaktionsgase noch ausreichend diffundieren können. Dementsprechend muß die Porosität der Elektroden mittels geeigneter Maßnahmen, wie vorstehend ausgeführt, eingestellt werden.

- 14 -

Im folgenden werden einige Beispiele für einander abgestimmte Systeme angegeben:

5 Eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit einer konventionellen Anode, einer Membran Gore Select (Dicke 20  $\mu\text{m}$ ) und einer Kathode gemäß Beispiel 1 oder einer Kathode gemäß Beispiel 3, bestehend aus einer Schichtstruktur aus Kohlefaservlieselektrode, Graphit/Hostaflon-Schicht und Katalysator tragender Gasdiffusionselektrode (Elektrode nach der deutschen Patentanmeldung  
10 Nr. 195 44 323.3-45), wird unter folgenden Bedingungen betrieben:

H<sub>2</sub>-Überdruck: 0,5 bar  
Luft-Überdruck: 0,06 bar  
Luftzahl: 16  
15 Kathodentemperatur: 68°C

Die verwendeten Kathoden besitzen effektive Diffusionskonstanten für Wasser und Sauerstoff von  $7,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw.  $5,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

20 Dabei ergeben sich folgende Leistungsdaten:

U [mV]	$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
965	0
891	9,5
768	175
735	240
30 665	470
625	503
150	675

35 Der günstigste Lastpunkt liegt bei 503 mA/cm<sup>2</sup>. Bei 675 mA/cm<sup>2</sup> wirkt sich die Diffusionshemmung extrem aus.



- 15 -

Ein Reduzierung der Luftzahl auf 1,5 bewirkt, daß die Kathodentemperatur auf etwa 78°C erhöht werden kann. Die erreichbare Zellspannung bleibt dann jedoch unterhalb 625 mV.

5

Bei folgenden Betriebsbedingungen

H <sub>2</sub> -Überdruck:	0,5 bar
Luft-Überdruck:	1 bar
Luftzahl:	1,5
Kathodentemperatur:	78°C
Stromdichte:	500 mA/cm <sup>2</sup>

10

15

können die effektiven Diffusionskonstanten der Kathode um etwa 25% auf  $9,6 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s für Wasserdampf und  $7,1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s für Sauerstoff erhöht werden. Die Zellspannung liegt dann bei mehr als 625 mV.

20

Bei gegebener effektiver Diffusionskonstante sollten die Elektroden möglichst dünn (also sehr dicht) sein, um eine gute Wärmeableitung durch gute Wärmeleitfähigkeit zu ermöglichen.

25

30

Von besonderem Vorteil ist es, mit erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden ausgestattete Brennstoffzellen während 0,1 bis 20% der Betriebszeit, bevorzugt 4 bis 10% der Betriebszeit, so stark zu belasten, daß die Zellspannung auf einen Wert unter 300 mV, bevorzugt unter 150 mV, sinkt. Ein derartiges kurzzeitiges Kurzschließen, das bevorzugt in regelmäßigen Abständen durchgeführt wird, bewirkt jeweils eine vorübergehende Leistungserhöhung der Zelle. Es empfiehlt sich daher, zwecks Leistungserhöhung die Zellen mit einer bestimmten Frequenz zu "pulsen": Intervalle kurzzeitiger Kurzschlüsse (z. B. ca 1 sec) wechseln mit Intervallen normalen Brennstoffzellenbetriebs (z. B. ca. 1 min). Die Zeitdauer der Normalbetriebsintervalle richtet sich nach

- 16 -

der Zeitdauer der erzielten Leistungssteigerung. Sinkt die Leistung unter einen gewünschten Minimalwert, wird erneut kurzgeschlossen usw.

5 Das Verfahren der Leistungssteigerung von Brennstoffzellen durch gepulsten Betrieb ist unabhängig vom gewählten Elektrodentyp und kann bei jeder Brennstoffzelle durchgeführt werden.

10 Die Erfindung stellt Gasdiffusionselektroden mit verringertem Diffusionsvermögen für Wasser zur Verfügung. Der Einsatz dieser Elektroden ermöglicht es, Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen ohne Wasserzusatz und ggf. mit direkter Luftkühlung zu betreiben. Dadurch ergeben sich gegenüber konventionellen Brennstoffzellen beträchtliche Einsparungen hinsichtlich Gewicht und Kosten.

15

## ANSPRÜCHE

5

1. Gasdiffusionselektrode (1) für eine mit einem Brenngas und einem Sauerstoff enthaltenden Gas als Oxidationsmittel zu betreibende Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit einer Anodenelektrode, einer Kathodenelektrode und einer dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie eine effektive Diffusionskonstante für Wasser besitzt, deren Wert klein genug ist, daß in einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit mindestens einer Gasdiffusionselektrode (1) bei im Mittel unveränderten Betriebsbedingungen nicht mehr als das bei der Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel gebildete Wasser entweicht.
2. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Elektrodentemperatur mindestens 50° C, bevorzugt 60 bis 75°C, beträgt.
3. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie aus einem Elektrodenmaterial (2) besteht, das durch Pressen bei einem Druck von 1000 bis 4000 bar verdichtet ist.
4. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Elektrodenmaterial (2) durch Pressen bei einem Druck von 2000 bis 3500 bar, verdichtet ist.

- 18 -

5. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie mindestens in einem Teilbereich (3') ein Füllmaterial (3)  
enthält, das die effektive Diffusionskonstante der Elektrode (1) für  
5 Wasser im Vergleich zur ungefüllten Elektrode verringert.
6. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Füllmaterial (3) in einem Teilbereich (3') enthalten ist, der  
10 nicht von einer Oberfläche (4) der Elektrode (1) begrenzt wird.
7. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 5 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie aus mindestens einer Gasdiffusionsschicht (6) und einer  
15 Katalysatorschicht (7) aufgebaut ist und daß sich das Füllmaterial  
(3) ausschließlich in der Diffusionsschicht (6) befindet.
8. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß das Füllmaterial ein wenig poröser Feststoff ist.
9. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Füllmaterial Ruß und/oder Graphit und/oder ein Metall  
25 und/oder ein Kunststoff ist.
10. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Kunststoff PTFE ist.  
30
11. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 5 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Füllmaterial in Form von Pulver, Fasern oder Plättchen  
vorliegt, die als Suspension eingebracht wurden.

- 5 12. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Füllmaterial eine Flüssigkeit ist.
- 10 13. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Flüssigkeit eine Fluor-Kohlenstoff-Verbindung, bevorzugt  
Hostinert\*, ist.
- 15 14. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß außerdem eine Schicht (5') aus mindestens einem weiteren  
Material (5) vorgesehen ist.
- 20 15. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das weitere Material (5) Ruß und/oder ein Metall und/oder ein  
Kunststoff ist.
- 25 16. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das weitere Material (5) carbonisiertes oder graphitisiertes  
Polyimid oder carbonisiertes oder graphitisiertes Polyacrylnitril oder  
gerecktes PTFE ist.
- 30 17. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht aus dem weiteren Material (5) aus einem  
aufgepreßten Gemisch von Graphit- und PTFE-Pulver besteht.
18. Gasdiffusionselektrode (1) nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,

- 20 -

daß die Schicht aus dem weiteren Material (5) aus Metall- oder Graphitplättchen besteht.

- 5            19. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 14 bis 18,  
              **dadurch gekennzeichnet,**  
              daß die Schicht aus dem weiteren Material (5) mit durchgehenden  
              Öffnungen versehen ist.
- 10           20. Gasdiffusionselektrode (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 19,  
              **dadurch gekennzeichnet,**  
              daß das Elektrodenmaterial (2) mindestens zwei Lagen eines  
              Kohlefaservlieses enthält, das mit Ruß und PTFE, bevorzugt  
              homogen, imprägniert ist.
- 15           21. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit einer  
              Anodenelektrode, einer Kathodenelektrode und einer dazwischen  
              angeordneten Polymerelektrolytmembran,  
              **dadurch gekennzeichnet,**  
              daß mindestens eine der Elektroden eine Gasdiffusionselektrode (1)  
20            nach einem der Ansprüche 1 bis 20 ist.
22. Verfahren zum Betreiben einer Polymerelektrolytmembran-  
              Brennstoffzelle mit einer Anodenelektrode, einer Kathodenelektrode  
              und einer dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran,  
25            **dadurch gekennzeichnet,**  
              daß bei im Mittel unveränderten Betriebsbedingungen keine Zugabe  
              von Wasser zur Befeuchtung der Membran erfolgt.
- 30           23. Verfahren nach Anspruch 22,  
              **dadurch gekennzeichnet,**  
              daß die Elektrodentemperatur mindestens 50° C, bevorzugt 60 bis  
              75°C, beträgt.

- 21 -

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zelle während 0,01 bis 20% der Betriebszeit, bevorzugt 4  
bis 10% der Betriebszeit, dergestalt belastet wird, daß die  
Zellspannung auf einen Wert unter 300 mV sinkt.
25. Verfahren nach Anspruch 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zellspannung auf einen Wert unter 150 mV sinkt.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß mindestens eine der Elektroden eine Gasdiffusionselektrode (1)  
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 ist.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Kühlung der Brennstoffzelle ausschließlich mittels  
Luftstroms, bevorzugt durch den Kathodenraum, erfolgt.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Kühlung der Brennstoffzelle durch eine separat vorgesehene  
Kühleinrichtung erfolgt.

Fig. 1

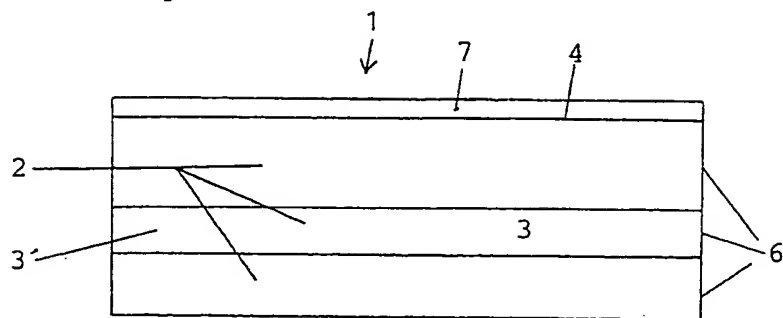
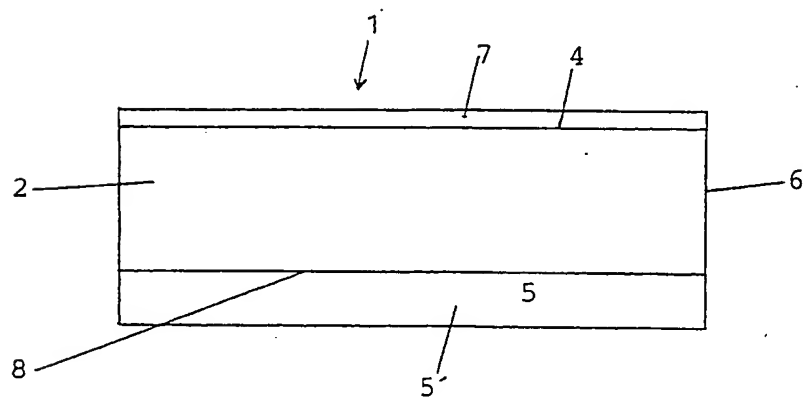


Fig. 2





## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M8/10 H01M8/04 H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 242 764 A (DHAR HARI P) 7 September 1993 see column 6, line 8 - line 24; example 1 see abstract	22, 23
X	BERNARDI D M: "WATER-BALANCE CALCULATIONS FOR SOLID-POLYMER-ELECTROLYTE FUEL CELLS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 137, no. 11, November 1990, pages 3344-3350, XP000606168 see page 3344, left-hand column, line 13 - line 18	22
X	US 3 483 036 A (GREGOR HARRY P) 9 December 1969 see column 6, line 15 - line 21 see column 9, line 6 - line 14; claim 1; figure 1	22



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 1998

Date of mailing of the international search report

21/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 97 24914 A (SIEMENS AG ;GRUENE HORST (AT); BUCHNER PETER (DE); VON HELMOLT RIT) 17 July 1997 see claims 1,4; figure 1 see page 2, line 23 - page 3, line 13 see page 5, line 26 - line 32	22,23,27
A	WILKINSON D P ET AL: "WATER MANAGEMENT AND STACK DESIGN FOR SOLID POLYMER FUEL CELLS" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 49, no. 1/03, 1 April 1994, pages 117-127, XP000540738 see page 119, paragraph 3 - page 121, paragraph 1; figures 1,5	22,23
A	WO 96 24958 A (STICHTING ENERGIE ;MALLANT RONALD KAREL ANTOINE M (NL)) 15 August 1996 see page 3, line 32 - page 4, line 2 see page 5, line 19 - line 31	22
A	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995 see column 6, line 61 - column 7, line 13; claim 1 see column 9, line 63 - column 10, line 14	5-11,14, 15,17,21
A	EP 0 687 023 A (VITO) 13 December 1995 see page 3, line 38 - line 49 see page 4, line 5 - line 18; claims 1,6,7,9	5-11,21
A	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28 May 1996 see column 5, line 25 - line 33; claims 1-4 see column 5, line 67 - column 6, line 2	5-11,21
A	US 5 607 785 A (TOZAWA TAKESHI ET AL) 4 March 1997 see claim 1; figure 5	19,21
P,A	DE 195 44 323 A (MAGNET MOTOR GMBH) 5 June 1997 cited in the application see claims 1,2,4,11-13,15 see column 4, line 42 - line 63	5-11,14, 15,17, 20,21
P,A	-& WO 97 20359 A (MAGNET-MOTOR GESELLSCHAFT FÜR MAGNET-MOTORISCHE TECHNIK MBH) 5 June 1997 see page 7, paragraph 2; claims 1,2,4,11-13,15	5-11,14, 15,17, 20,21

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5242764	A	07-09-1993	US 5318863 A	07-06-1994
US 3483036	A	09-12-1969	NONE	
WO 9724914	A	17-07-1997	DE 19600200 C	24-04-1997
WO 9624958	A	15-08-1996	NL 9500253 A	02-09-1996
			AU 4846896 A	27-08-1996
US 5399184	A	21-03-1995	JP 6020709 A	28-01-1994
			JP 6020710 A	28-01-1994
EP 0687023	A	13-12-1995	BE 1008455 A	07-05-1996
			AT 163805 T	15-03-1998
			WO 9534098 A	14-12-1995
			CA 2151104 A	08-12-1995
			DE 69501681 D	09-04-1998
			JP 9501541 T	10-02-1997
			US 5561000 A	01-10-1996
US 5521020	A	28-05-1996	NONE	
US 5607785	A	04-03-1997	NONE	
DE 19544323	A	05-06-1997	AU 1094997 A	19-06-1997
			WO 9720358 A	05-06-1997
			WO 9720359 A	05-06-1997

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M8/10 H01M8/04 H01M4/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 242 764 A (DHAR HARI P) 7. September 1993 siehe Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 24; Beispiel 1 siehe Zusammenfassung ---	22, 23
X	BERNARDI D M: "WATER-BALANCE CALCULATIONS FOR SOLID-POLYMER-ELECTROLYTE FUEL CELLS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 137, Nr. 11, November 1990, Seiten 3344-3350, XP000606168 siehe Seite 3344, linke Spalte, Zeile 13 - Zeile 18 --- -/--	22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3.483 036 A (GREGOR HARRY P) 9.Dezember 1969 siehe Spalte 6, Zeile 15 - Zeile 21 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Zeile 14; Anspruch 1: Abbildung 1 ---	22
P,X	WO 97 24914 A (SIEMENS AG ;GRUENE HORST (AT); BUCHNER PETER (DE); VON HELMOLT RIT) 17.Juli 1997 siehe Ansprüche 1,4; Abbildung 1 siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 13 siehe Seite 5, Zeile 26 - Zeile 32 ---	22,23,27
A	WILKINSON D P ET AL: "WATER MANAGEMENT AND STACK DESIGN FOR SOLID POLYMER FUEL CELLS" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 49, Nr. 1/03, 1.April 1994, Seiten 117-127, XP000540738 siehe Seite 119, Absatz 3 - Seite 121, Absatz 1; Abbildungen 1,5 ---	22,23
A	WO 96 24958 A (STICHTING ENERGIE ;MALLANT RONALD KAREL ANTOINE M (NL)) 15.August 1996 siehe Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 2 siehe Seite 5, Zeile 19 - Zeile 31 ---	22
A	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21.März 1995 siehe Spalte 6, Zeile 61 - Spalte 7, Zeile 13; Anspruch 1 siehe Spalte 9, Zeile 63 - Spalte 10, Zeile 14 ---	5-11,14, 15,17,21
A	EP 0 687 023 A (VITO) 13.Dezember 1995 siehe Seite 3, Zeile 38 - Zeile 49 siehe Seite 4, Zeile 5 - Zeile 18; Ansprüche 1,6,7,9 ---	5-11,21
A	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28.Mai 1996 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 33; Ansprüche 1-4 siehe Spalte 5, Zeile 67 - Spalte 6, Zeile 2 ---	5-11,21
A	US 5 607 785 A (TOZAWA TAKESHI ET AL) 4.März 1997 siehe Anspruch 1; Abbildung 5 ---	19,21
	---	

-/--

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
P.A	DE 195 44 323 A (MAGNET MOTOR GMBH) 5. Juni 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1.2.4.11-13,15 siehe Spalte 4. Zeile 42 - Zeile 63	5-11.14. 15,17, 20,21
P,A	-& WO 97 20359 A (MAGNET-MOTOR GESELLSCHAFT FÜR MAGNET-MOTORISCHE TECHNIK MBH) 5. Juni 1997 siehe Seite 7, Absatz 2: Ansprüche 1.2,4,11-13,15 -----	5-11.14. 15,17. 20,21

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01307

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5242764	A	07-09-1993	US 5318863 A	07-06-1994
US 3483036	A	09-12-1969	KEINE	
WO 9724914	A	17-07-1997	DE 19600200 C	24-04-1997
WO 9624958	A	15-08-1996	NL 9500253 A	02-09-1996
			AU 4846896 A	27-08-1996
US 5399184	A	21-03-1995	JP 6020709 A	28-01-1994
			JP 6020710 A	28-01-1994
EP 0687023	A	13-12-1995	BE 1008455 A	07-05-1996
			AT 163805 T	15-03-1998
			WO 9534098 A	14-12-1995
			CA 2151104 A	08-12-1995
			DE 69501681 D	09-04-1998
			JP 9501541 T	10-02-1997
			US 5561000 A	01-10-1996
US 5521020	A	28-05-1996	KEINE	
US 5607785	A	04-03-1997	KEINE	
DE 19544323	A	05-06-1997	AU 1094997 A	19-06-1997
			WO 9720358 A	05-06-1997
			WO 9720359 A	05-06-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**